

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002639

International filing date: 15 October 2004 (15.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0013466
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 October 2004 (28.10.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.**

출 원 번 호 : 특허출원 2004년 제 0013466 호
Application Number 10-2004-0013466

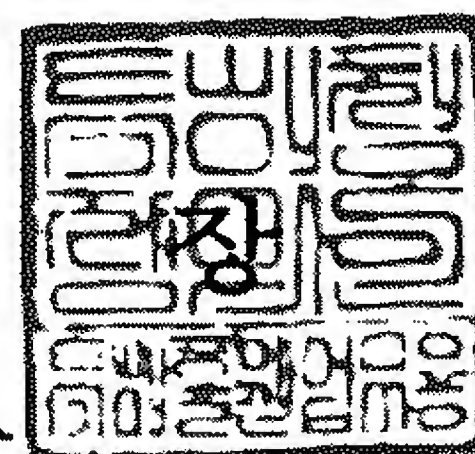
출 원 년 월 일 : 2004년 02월 27일
Date of Application FEB 27, 2004

출 원 인 : 삼성토탈 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS Co., Ltd.

2004 년 11 월 1 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허 출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【참조번호】 0046
【제출일자】 2004.02.27
【발명의 명칭】 올레핀 중합용 고체 티타늄 촉매의 제조방법
【발명의 영문명칭】 METHOD FOR THE PREPARATION OF A SOLID TITANIUM CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION

【출원인】
 【명칭】 삼성아토피나주식회사
 【출원인코드】 1-2003-031637-2
【대리인】
 【명칭】 특허법인 원전
 【대리인코드】 9-2000-100001-9
 【지정된변리사】 임석재 , 김동엽 , 김예숙
 【포괄위임등록번호】 2003-057659-8
【발명자】
 【성명의 국문표기】 양춘병
 【성명의 영문표기】 YANG, Chun Byung
 【주민등록번호】 631008-1675212
 【우편번호】 305-761
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 211-202
 【국적】 KR
【발명자】
 【성명의 국문표기】 장호식
 【성명의 영문표기】 CHANG, Ho sik
 【주민등록번호】 620117-1261018
 【우편번호】 305-761
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 103-1005
 【국적】 KR
【발명자】
 【성명의 국문표기】 이기화
 【성명의 영문표기】 LEE, Ki Hwa

【주민등록번호】	600409-1241817		
【우편번호】	305-390		
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 306-14번지 202호		
【국적】	KR		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 특허법인 원전 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	18	면	38,000 원
【가산출원료】	0	면	0 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	5	항	269,000 원
【합계】	307,000	원	

【요약서】

【요약】

본 발명은 올레핀 중합용 고체 티타늄 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, (1) 마그네슘 할라이드 화합물을 환상에테르와 1종 이상의 알코올의 혼합 용매에 용해하여 마그네슘 화합물 용액을 얻는 단계, (2) 상기 마그네슘 화합물 용액에 티타늄 할라이드 화합물을 저온에서 1차로 투입하고 승온 또는 숙성시킨 다음, 상기 티타늄 할라이드 화합물을 추가로 2차로 투입하여 담체를 제조하는 단계, (3) 상기 담체를 티타늄 화합물 및 전자 공여체 화합물과 반응시켜 티타늄을 담지시키는 단계 및 (4) 상기 티타늄이 담지된 촉매를 고온의 탄화수소 용매 하에서 세척하는 단계를 포함하여 이루어지는 올레핀 중합용 고체 티타늄 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 제조방법에 의하면, 중합활성이 높고, 입자 형상이 구형의 규칙적인 형상으로 잘 조절된 올레핀 중합용 촉매를 얻을 수 있으며, 이를 사용하여 올레핀을 중합할 경우, 높은 입체규칙성과 구형의 입자 형상을 가지는 올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

【색인어】

올레핀 중합, 티타늄 촉매, 환상에테르, 알코올, 금속 할라이드 화합물

【명세서】

【발명의 명칭】

올레핀 중합용 고체 티타늄 촉매의 제조방법 {METHOD FOR THE PREPARATION OF A SOLID TITANIUM CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 올레핀 중합용 고체 티타늄 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, (1) 마그네슘 할라이드 화합물을 환상에테르와 1종 이상의 알코올의 혼합 용매에 용해하여 마그네슘 화합물 용액을 얻는 단계, (2) 상기 마그네슘 화합물 용액에 티타늄 할라이드 화합물을 저온에서 1차로 투입하고 승온 또는 숙성시킨 다음, 상기 티타늄 할라이드 화합물을 추가로 2차로 투입하여 담체를 제조하는 단계, (3) 상기 담체를 티타늄 화합물 및 전자 공여체 화합물과 반응시켜 티타늄을 담지시키는 단계 및 (4) 상기 티타늄이 담지된 촉매를 고온의 탄화수소 용매 하에서 세척하는 단계를 포함하여 이루어지는 올레핀 중합용 고체 티타늄 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

<2> 지금까지 많은 올레핀 중합용 촉매 및 중합공정이 개발되어 왔으나, 개발된 촉매에 보다 큰 상업적인 의미를 부여하기 위해서는, 촉매 자체의 활성과 수율을 향상시켜 생산성을 높이거나, 개발된 촉매를 이용하여 얻어지는 중합체의 물성을 향상시켜 제품의 품질을 향상시켜야 한다는 요구가 계속되고 있다.

<3> 지금까지 마그네슘을 포함하고 티타늄에 기초를 둔 많은 올레핀 중합용 촉매 및 촉매 제조공정이 보고되어 왔으며, 촉매입자의 형상 및 크기 등을 조절하기 위해 마그네슘 화합물의 용액을 이용하는 촉매 제조방법이 많이 알려져 있다. 일반적으로는 탄화수소 용매의 존재하에서 마그네슘 화합물을 알콜, 아민, 에테르, 에스테르, 카르복실산 등과 같은 전자공여체와 반응시켜 마그네슘 용액을 얻는 방법들이 알려져 있으며, 이 중에서 알콜을 사용한 방법들이 미국특허 제4,330,649호, 제5,106,807호 및 일본국 공개특허공보 소58-83006호에 개시되어 있다. 또한, 미국특허 제4,315,874호, 제4,399,054호 및 제4,071,674호에도 마그네슘 용액을 제조하는 다양한 방법들이 개시되어 있다. 특히, 환상에테르인 테트라하이드로퓨란의 경우, 염화마그네슘 화합물 (미국특허 제4,482,687호), 조촉매의 첨가제 (미국특허 제4,158,642호), 용매 (미국특허 제4,477,639호) 등으로 다양하게 이용되어 왔다.

<4> 한편, 미국특허 제4,347,158호, 제4,422,957호, 제4,425,257호, 제4,618,661호 및 제4,680,381호에는, 지지체인 마그네슘 클로라이드에 알루미늄 클로라이드와 같은 루이스산 화합물을 첨가하여 분쇄한 다음 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

<5> 그러나 상기한 종래기술들에 의할 경우, 촉매의 형태, 크기, 크기 분포도와 같이 촉매의 형상과 관련된 성질에 있어서는 여전히 만족스럽지 못한 측면이 있고, 결과 중합체의 입체규칙성 또한 보완 내지는 개선되어야 할 필요성이 있다.

<6> 따라서, 올레핀 중합용 촉매의 상업적 가치를 향상시키기 위해서는, 생산성 및 제품의 품질을 동시에 향상시킬 수 있도록, 높은 중합활성을 가짐과 동시에 형태와 크기가 잘 제어된 촉매로서, 높은 입체규칙성을 갖는 결과 중합체를 제조할 수 있는 촉매의 제조방법이 계속적으로 요구되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<7> 본 발명자들은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자 연구를 거듭한 결과, 촉매 제조시 환상에테르와 알코올의 혼합용매에 마그네슘 할라이드 화합물을 용해시켜 마그네슘 화합물 용액을 제조하고, 이를 티타늄 할라이드 화합물과 비교적 낮은 온도에서 1차로 반응시키므로써 촉매입자의 형태 및 크기가 조절된 입자를 일부 생성시키고, 이를 다시 추가의 티타늄 할라이드 화합물과 2차로 반응시키므로써 촉매의 제조수율 및 형상을 제어하고, 티타늄이 담지된 촉매를 고온의 탄화수소 용매 하에서 세척하므로써 결과 중합체의 입체규칙성을 높일 수 있게 되어, 결국 촉매입자의 형태 및 크기가 제어된 촉매를 고수율로 제조할 수 있고, 이 촉매를 사용하여 올레핀을 중합할 경우, 높은 입체규칙성과 구형의 입자 형상을 가지는 올레핀 중합체를 제조할 수 있는 올레핀 중합용 고체 티타늄 촉매의 제조방법에 관한 발명의 완성에 이르게 되었다.

<8> 즉, 본 발명의 목적은, 중합활성이 높고 입자 형상이 구형의 규칙적인 형상으로 잘 조절된 올레핀 중합용 촉매를 얻을 수 있으며, 이 촉매를 사용하여 올레핀을 중합할 경우, 높은 입체규칙성과 구형의 입자 형상을 가지는 올레핀 중합체를 제조할 수 있는 올레핀 중합용 고체 티타늄 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<9> 본 발명에 따르면, (1) 마그네슘 할라이드 화합물을 환상에테르와 1종 이상의 알코올의 혼합용매에 용해하여 마그네슘 화합물 용액을 얻는 단계, (2) 상기 마그네슘 화합물 용액에 일반식 $Ti(OR)_aX_{(4-a)}$ (여기에서, R은 탄소수 1~10의 알킬기이고, X는 할로겐 원소이며, a는 0~3의 정수이다)로 표시되는 티타늄 할라이드 화합물을

-10~30℃에서 1차로 투입하고 승온 또는 숙성시킨 다음, 상기 티타늄 할라이드 화합물을 추가로 2차로 투입하여 담체를 제조하는 단계, (3) 상기 담체를 티타늄 화합물 및 전자 공여체 화합물과 반응시켜 티타늄을 담지시키는 단계 및 (4) 상기 티타늄이 담지된 촉매를 40~200℃의 탄화수소 용매 하에서 세척하는 단계를 포함하여 이루어지는 올레핀 중합용 고체 티타늄 촉매의 제조방법이 제공된다.

<10> 본 발명에 따른 촉매 제조방법에 대해서는, 이하에서 그 단계별로 보다 상세하게 설명한다.

<11> 본 발명에 따른 촉매 제조방법 중 상기 (1) 단계에서는, 상기 마그네슘 할라이드 화합물로서, 예를 들면, 할로겐화 마그네슘, 알킬마그네슘 할라이드, 알콕시마그네슘 할라이드, 아릴옥시마그네슘 할라이드 등을 사용할 수 있으며, 이들 중에서 2종류 이상의 화합물이 혼합된 형태로 사용되어도 무방하다. 또한, 마그네슘 할라이드 화합물은 다른 금속과의 착화합물 형태로 사용될 수도 있다.

<12> 또한 상기 (1) 단계에서, 상기 환상에테르로서는, 고리에 포함되는 탄소의 수가 3~6개인 환상에테르 및 그 유도체를 사용할 수 있으며, 그 중에서, 테트라하이드로퓨란 또는 2-메틸 테트라하이드로퓨란을 사용하는 것이 촉매 형상특성의 측면에서 바람직하고, 테트라하이드로퓨란을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

<13> 또한 상기 (1) 단계에서는, 상기 알코올로서, 탄소수 1~20의 1가 또는 다가 알코올을 1종류 이상 사용할 수 있으며, 상기 환상에테르와의 혼합특성 및 마그네슘 할라이드 화합물의 용해특성을 고려해 볼 때, 탄소수 2~12의 1가 또는 다가 알코올을 1종류 이상 사용하는 것이 바람직하다.

- <14> 또한 상기 (1) 단계에 있어서, 상기 환상에테르와 1종 이상의 알코올의 혼합비는, 환상에테르:1종 이상의 알코올이 몰비로 1:0.1~1:10인 것이 바람직하며, 1:0.2~1:5인 것이 더욱 바람직하다. 상기 혼합비가 몰비로 1:0.1 미만이거나 1:10을 초과하면, 촉매입자의 형태 및 크기 조절효과가 떨어진다.
- <15> 또한 상기 (1) 단계에 있어서, 상기 환상에테르와 1종 이상의 알코올의 혼합용매와 상기 마그네슘 할라이드 화합물의 몰비는, 마그네슘 할라이드 화합물:혼합용매가 1:1~1:20인 것이 바람직하며, 1:2~1:10인 것이 더욱 바람직하다. 상기 몰비가 1:1 미만이면 마그네슘 할라이드 화합물의 용해가 어려워지고, 1:20을 초과하면 촉매입자를 얻기 위해서 투입되는 알루미늄 화합물의 양이 지나치게 많아지게 되고 입자의 형태 및 크기의 조절 또한 어려워지게 된다.
- <16> 또한 상기 (1) 단계에 있어서, 용해온도는, 환상에테르와 알코올의 종류 및 양에 따라 다르나, 25~200℃인 것이 바람직하며, 50~150℃인 것이 보다 바람직하다. 용해온도가 25℃ 미만이면 마그네슘 할라이드 화합물의 용해가 잘 이루어지지 않고, 200℃를 초과하면, 용매의 증기압이 지나치게 높아져서 반응의 제어가 어려워진다.
- <17> 또한 상기 (1) 단계에 있어서, 지방족 또는 방향족 탄화수소를 희석용 용매로서 더 사용할 수 있다. 상기 (1) 단계에서 사용될 수 있는 탄화수소 용매로는, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸 또는 케로센과 같은 지방족 탄화수소, 시클로헥산 또는 메틸시클로헥산과 같은 지환족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 에틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소, 그리고 트리클로로에틸렌, 사염화탄소 또는 클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소가 있다.

- <18> 본 발명에 따른 촉매 제조방법 중 상기 (2) 단계에서는, 상기 일반식 $Ti(OR)_aX_{(4-a)}$ 로 표시되는 티타늄 할라이드 화합물로서, 예를 들면, 티타늄 테트라클로라이드, 메톡시티타늄 트리클로라이드, 에톡시티타늄 트리클로라이드, 프로폭시티타늄 트리클로라이드, 부톡시티타늄 트리클로라이드, 옥톡시티타늄 트리클로라이드, 디메톡시티타늄 디클로라이드, 디에톡시티타늄 디클로라이드, 트리메톡시티타늄 클로라이드 등을 사용할 수 있으며, 티타늄 테트라클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 중에서 2종류 이상의 화합물이 혼합된 형태로 사용되어도 무방하다. 상기 티타늄 할라이드 화합물에 있어서, R은 탄소수 1~10의 알킬기이고, X는 할로겐 원소이다. 또한, a는 일반식의 원자수를 맞추기 위한 것으로서 0~3의 정수이다.
- <19> 상기 (2) 단계에 있어서, 상기 티타늄 할라이드 화합물은 1차로 -10~30℃에서 투입하므로써 1차 투입시 입자가 바로 침전되지 않도록 한다. 투입온도가 -10℃ 미만이면 상기 마그네슘 화합물 용액과 상기 알루미늄 화합물 간의 반응이 원활하지 않게 되고, 30℃를 초과하면, 1차 투입시 입자가 바로 침전됨에 따라 담체의 형상 조절이 용이하지 않게 된다.
- <20> 상기 환상에테르와 1종 이상의 알코올의 혼합용매와 1차로 투입되는 상기 티타늄 할라이드 화합물의 몰비는, 티타늄 할라이드 화합물:혼합용매가 1:3.0~1:10인 것이 바람직하다. 상기 몰비가 1:3.0 미만이면 1차 투입시 너무 많은 양의 침전이 형성되어 담체의 형상 조절이 용이하지 않게 되고, 1:10을 초과하면 촉매수율이 충분치 않게 된다.
- <21> 또한 상기 (2) 단계에서는, 상기 마그네슘 화합물 용액에 상기 티타늄 할라이드 화합물을 -10~30℃의 온도에서 1차로 투입한 후, 이어서 입자의 생성을 최대한 억제

하면서 승온 또는 숙성시킨 다음, 상기 티타늄 할라이드 화합물을 추가로 2차로 투입하여 반응시키므로써 담체로 사용되는 고체입자를 높은 수율로 얻는다.

<22> 본 발명의 촉매 제조방법은, 상기 (2) 단계에 있어서 티타늄 할라이드 화합물을 1차 및 2차로 나누어 투입하고, 1차 투입온도 및 투입시 몰비를 특정하므로써, 형상이 잘 조절된 촉매를 비교적 높은 수율로 제조할 수 있도록 한다.

<23> 본 발명에 따른 촉매 제조방법 중 상기 (3) 단계에서는, 상기 티타늄 화합물로서, 예를 들면, 티타늄할라이드 화합물, 알킬티타늄 할라이드 화합물, 알콕시티타늄 할라이드 화합물 등을 사용할 수 있으며, 티타늄할라이드 화합물, 그 중에서도 티타늄 테트라클로라이드를 사용하는 것이 바람직하다.

<24> 또한 상기 (3) 단계에서는, 상기 전자 공여체 화합물로서, 예를 들면, 유기산, 유기산 에스테르, 알코올, 에테르, 알데히드, 케톤, 아민, 아민옥사이드, 아마이드, 인산 에스테르 등과 같은 산소, 질소 및 인을 포함하는 화합물을 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는, 에틸벤조에이트, 에틸브로모벤조에이트, 부틸벤조에이트, 이소부틸벤조에이트, 헥실벤조에이트, 시클로헥실벤조에이트와 같은 벤젠산알킬에스테르 및 이들의 유도체 또는 디이소부틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 에틸부틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트와 같은 탄소수 2~10의 디알킬프탈레이트 및 이들의 유도체를 사용할 수 있다.

<25> 또한 상기 (3) 단계에서는, 상기 (2) 단계에서 생성된 담지체를 적절한 전자 공여체 화합물의 존재하에서 티타늄 화합물과 반응시키므로써 촉매를 제조한다. 이 반응은 1회의 반응으로 완성될 수도 있지만, 예를 들면, 1회의 반응 후에 액상의 혼합물을 분리하고, 남은 슬러리를 티타늄 화합물 및 전자 공여체 화합물과 다시 한번 반

응시킨 후 고체성분을 분리하고 건조하는 것과 같이, 2회 이상의 반응으로 완성되도록 하는 것이 촉매 제조수율의 측면에서 바람직하다.

<26> 본 발명에 따른 촉매 제조방법 중 상기 (4) 단계에서는, 상기 (3) 단계에서 얻어진 티타늄 담지 촉매를 40~200℃의 탄화수소 용매 하에서 세척한다. 상기 (4) 단계에서 사용될 수 있는 탄화수소 용매로는, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸 또는 케로센과 같은 지방족 탄화수소, 시클로헥산 또는 메틸시클로헥산과 같은 지환족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 에틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소, 그리고 트리클로로에틸렌, 사염화탄소 또는 클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소가 있으며, 헥산 또는 톨루엔이 바람직하다.

<27> 상기 (4) 단계에서, 세척시 용매의 온도는 40~200℃가 바람직하고, 50~150℃가 더욱 바람직하다. 세척시 용매 온도가 40℃ 미만이면 세척 효과가 낮아져 결과 중합체의 입체규칙성이 떨어지고, 200℃를 초과하면 촉매 제조수율이 낮아지는 단점이 있다. 또한, 세척은 2~10회 행하는 것이 바람직하고, 각 회마다 같은 종류 또는 다른 종류의 용매를 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 세척횟수가 2회 미만이면 세척효과가 떨어지고, 10회를 초과하면 작업시간이 길어지고 촉매 제조수율이 낮아지는 단점이 있다.

<28> 상기 (4) 단계에서, 티타늄 담지 촉매를 40~200℃의 탄화수소 용매 하에서 세척한 다음, 필요에 따라 10~35℃의 탄화수소 용매 하에서 1~5회 더 세척할 수도 있다.

<29> 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 촉매는 올레핀 중합, 특히 프로필렌 중합에 유익하게 사용될 수 있으며, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-

헥센 등과 같은 올레핀 간의 공중합 및 공액 또는 비공액 디엔류와 같은 폴리불포화 결합을 가진 화합물들의 공중합에 적절하게 사용될 수 있다.

<30> 이하 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 이들 실시예들에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

<31> 실시예 1

<32> [촉매의 제조]

<33> 촉매는 하기의 4단계를 거쳐 제조되었다.

<34> (1) 단계 : 마그네슘 화합물 용액 제조

<35> 질소 분위기로 치환되고 기계식 교반기가 설치된 500L 반응기에, $MgCl_2$ 15kg, 톨루엔 225kg, 테트라하이드로퓨란 17kg, 1-부탄올 31kg을 투입하고, 70rpm으로 교반하면서 110℃로 승온한 다음, 3시간 동안 유지시켜 균일한 상태의 마그네슘 화합물 용액을 얻었다.

<36> (2) 단계 : 고체 담지체 제조

<37> 상기 (1) 단계에서 얻어진 마그네슘 화합물 용액의 온도를 17℃로 냉각하고, $TiCl_4$ 32kg을 1차로 투입한 다음, 반응기의 온도를 1시간에 걸쳐 60℃까지 승온하고, 반응기 온도가 60℃에 도달하면 여기에 $TiCl_4$ 13kg을 2차로 투입한 다음 30분 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 30분 동안 정치시켜 생성된 담지체를 가라 앉힌 다음, 상층부의 용액을 제거하였다. 반응기 안에 남은 슬러리를, 90kg의 톨루엔 투입, 교반, 정지, 상등액 제거과정의 3회 반복을 통해 세척하므로써, 고체 담지체를 얻었다.

<38> (3) 단계 : 촉매 제조

<39> 상기 (2) 단계에서 얻어진 담지체에 교반속도 60rpm 하에 톨루엔 80kg, $TiCl_4$ 90kg을 투입한 다음, 반응기의 온도를 1시간에 걸쳐 110℃까지 승온하고 1시간 동안 숙성한 후, 15분간 정치시켜 침전물을 가라앉힌 다음 상등액을 분리하였다. 여기에 다시 톨루엔 87kg과 $TiCl_4$ 52kg, 디이소부틸프탈레이트 4.2kg을 투입한 다음, 반응기의 온도를 120℃로 승온하고 1시간 동안 유지하면서 반응시킨 후, 30분간 정치시켜 침전물을 가라앉힌 다음 상등액을 분리하였다. 여기에 다시 톨루엔 80kg과 $TiCl_4$ 76kg을 투입한 다음, 100℃에서 30분 동안 반응시킨 후 30분간 정치시켜 침전물을 가라앉힌 다음 상등액을 분리하였다.

<40> (4) 단계 : 세척 단계

<41> 상기 (3) 단계에서 분리된 촉매 슬러리에 헥산 65Kg을 투입한 다음, 반응기의 온도를 60℃로 30분 동안 유지하면서 교반하였다. 교반을 정지하고 30분간 정치시켜 침전물을 가라앉힌 다음 상등액을 분리하였다. 분리된 촉매 슬러리에 다시 헥산을 투입하고 세척·분리하는 과정을 동일하게 6회 시행하여 최종적으로 촉매를 제조하였다.

<42> 결과 담지체 및 촉매의 입자크기 분포도는 레이저 입자 분석기 (Mastersizer X:Malvern Instruments사 제조)를 이용하여 측정하고, 촉매의 조성은 유도 결합성 플라즈마 분석기 (inductively coupled plasma analyzer, ICP)로 분석하였다.

<43> 상기와 같이 하여 제조된 촉매는 평균입자크기가 17 μm 이고, 티타늄 (Ti) 2.5중량%, 마그네슘 (Mg) 18.8중량%를 포함하고 있었으며, 촉매수율은 120%였다. 본

실시에에서는, 얻어진 촉매의 무게를 초기 투입된 $MgCl_2$ 의 무게로 나누어 백분율로 표시한 값을 촉매수율로 하였다. 측정된 평균입자크기를 표 1에 나타내었다.

<44> [중합] : 응용예

<45> 상기에서 제조된 촉매의 성능평가를 위해 프로필렌 중합을 실시하였다. 질소분 위기로 유지되는 글로브 박스 안에서 제조된 촉매 7mg을 계량하여 유리구에 넣어 밀 봉하고, 이를 교반과 동시에 유리구가 파쇄되어 반응이 시작될 수 있도록 2L의 고압 반응기에 장착한 다음, 반응기 내에 질소를 1시간 동안 불어 넣어 세척하여 반응기의 분위기가 건조한 질소로 되도록 하였다. 여기에, 트리에틸알루미늄 (Al/Ti 몰비=450) 과 외부 전자 공여체로서 디시클로펜틸디메톡시실란 (Si/Al 몰비=0.1)을 가하고 반응 기를 밀폐시켰다. 반응기에 수소 1000ml를 주입한 후, 시린지 펌프를 이용하여 액체 프로필렌 1200ml를 투입한 다음, 교반시켜 유리구를 깨뜨리므로써 중합반응을 시작시 킴과 동시에 반응기의 온도를 20분에 걸쳐 $70^{\circ}C$ 까지 승온시키고, 1시간 동안 중합반 응을 실시하였다. 1시간 동안 반응시킨 후, 미반응 프로필렌을 대기 중으로 배출시키 고, 반응기의 온도를 상온으로 낮추므로써, 결과 중합체를 얻었다.

<46> 얻어진 중합체를 $50^{\circ}C$ 의 진공오븐에서 건조한 후 계량하여 촉매의 중합활성을 측정하였고, 데칸 용해물 (decane soluble)의 함량을 측정하였으며, 핵자기 공명장치 (C_{13} -NMR)로 아이소택틱 지수 (isotactic index, II) ([mmmm] 펜타드 분율)를 측정하였 고, 겔보기 밀도를 측정하였다. 상기 측정결과들을 표 1에 나타내었다.

<47> 실시예 2

<48>

실시에 1의 (4) 단계에서, (3) 단계에서 분리된 촉매 슬러리에 톨루엔 87Kg을 투입하고 반응기의 온도를 60℃로 30분 동안 유지하면서 교반한 후에 교반을 정지하고 30분간 정치시켜 침전물을 가라앉혀 상등액을 분리한 다음, 분리된 촉매 슬러리에 다시 동량의 톨루엔을 투입하고 세척·분리하는 과정을 동일하게 3회 시행하고, 이어서 헥산 65Kg을 투입하고 60℃에서 세척·분리하는 과정을 동일하게 3회 시행한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였고, 얻어진 촉매의 평균입자크기를 실시에 1과 동일한 방법으로 측정하였다. 측정된 평균입자크기를 표 1에 나타내었다.

<49>

또한, 제조된 촉매의 성능평가를 위해 실시에 1과 동일한 방법으로 프로필렌 중합을 실시하였고, 그 결과 얻어진 중합체에 대해서, 실시에 1과 동일한 항목의 물성들을, 실시에 1과 동일한 방법으로 측정하였으며, 그 측정결과들을 표 1에 나타내었다.

<50>

실시에 3

<51>

실시에 1의 (4) 단계에서, (3) 단계에서 분리된 촉매 슬러리에 톨루엔 87Kg을 투입하고 반응기의 온도를 80℃로 30분 동안 유지하면서 교반한 후에 교반을 정지하고 30분간 정치시켜 침전물을 가라앉혀 상등액을 분리한 다음, 분리된 촉매 슬러리에 헥산 65Kg을 투입하고 60℃에서 30분 동안 세척·분리하고, 이어서 다시 헥산 65Kg을 투입하고 25℃에서 세척·분리하는 과정을 동일하게 5회 시행한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였고, 얻어진 촉매의 평균입자크기를 실시에 1과 동일한 방법으로 측정하였다. 측정된 평균입자크기를 표 1에 나타내었다.

<52> 또한, 제조된 촉매의 성능평가를 위해 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 중합을 실시하였고, 그 결과 얻어진 중합체에 대해서, 실시예 1과 동일한 항목의 물성들을, 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였으며, 그 측정결과들을 표 1에 나타내었다.

<53> 실시예 4

<54> 실시예 1의 (4) 단계에서, (3) 단계에서 분리된 촉매 슬러리에 톨루엔 87Kg을 투입하고 반응기의 온도를 80℃로 30분 동안 유지하면서 교반한 후에 교반을 정지하고 30분간 정치시켜 침전물을 가라앉혀 상등액을 분리한 다음, 분리된 촉매 슬러리에 다시 동량의 톨루엔을 투입하고 80℃에서 30분 동안 세척·분리하는 과정을 동일하게 3회 시행하고, 이어서 헥산 65Kg을 투입하고 25℃에서 세척·분리하는 과정을 동일하게 3회 시행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였고, 얻어진 촉매의 평균입자크기를 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였다. 측정된 평균입자크기를 표 1에 나타내었다.

<55> 또한, 제조된 촉매의 성능평가를 위해 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 중합을 실시하였고, 그 결과 얻어진 중합체에 대해서, 실시예 1과 동일한 항목의 물성들을, 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였으며, 그 측정결과들을 표 1에 나타내었다.

<56> 비교예 1

<57> 실시예 1의 (4) 단계에서, (3) 단계에서 분리된 촉매 슬러리에 헥산 65Kg을 투입하고 반응기의 온도를 25℃로 30분 동안 유지하면서 교반한 후에 교반을 정지하고

30분간 정치시켜 침전물을 가라앉혀 상등액을 분리한 다음, 다시 헥산 65Kg을 투입하고 25℃에서 세척·분리하는 과정을 동일하게 6회 시행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였고, 얻어진 촉매의 평균입자크기를 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였다. 측정된 평균입자크기를 표 1에 나타내었다.

<58> 또한, 제조된 촉매의 성능평가를 위해 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 중합을 실시하였고, 그 결과 얻어진 중합체에 대해서, 실시예 1과 동일한 항목의 물성들을, 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였으며, 그 측정결과들을 표 1에 나타내었다.

<59> 비교예 2

<60> 실시예 1의 (4) 단계에서, (3) 단계에서 분리된 촉매 슬러리에 톨루엔 87Kg을 투입하고 반응기의 온도를 25℃로 30분 동안 유지하면서 교반한 후에 교반을 정지하고 30분간 정치시켜 침전물을 가라앉혀 상등액을 분리한 다음, 이어서 헥산 65Kg을 투입하고 25℃에서 세척·분리하는 과정을 동일하게 6회 시행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였고, 얻어진 촉매의 평균입자크기를 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였다. 측정된 평균입자크기를 표 1에 나타내었다.

<61> 또한, 제조된 촉매의 성능평가를 위해 실시예 1과 동일한 방법으로 프로필렌 중합을 실시하였고, 그 결과 얻어진 중합체에 대해서, 실시예 1과 동일한 항목의 물성들을, 실시예 1과 동일한 방법으로 측정하였으며, 그 측정결과들을 표 1에 나타내었다.

<62> [표 1]

<63>

	실시예				비교예	
	1	2	3	4	1	2
촉매평균입자크기 (μm)	17	19	16	21	20	19
중합활성 (kg PP/g 촉매)	43	38	43	38	36	33
데칸 용해물 (%)	0.5	0.3	0.8	0.2	1.8	2.6
아이소탁틱 지수 (%)	96.6	96.9	96.7	97.0	95.3	94.7
겉보기 밀도 (g/ml)	0.43	0.43	0.43	0.44	0.44	0.42

【발명의 효과】

<64>

본 발명의 촉매 제조방법에 따르면, 중합활성이 높고 입자 형태 및 크기가 잘 조절된 올레핀 중합용 촉매를 얻을 수 있으며, 이를 사용하여 올레핀을 중합할 경우, 구형의 입자 형상, 낮은 데칸 용해물 함량 및 높은 입체규칙성을 가지는 올레핀 중합체를 제조할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

(1) 마그네슘 할라이드 화합물을 환상에테르와 1종 이상의 알코올의 혼합용매에 용해하여 마그네슘 화합물 용액을 얻는 단계, (2) 상기 마그네슘 화합물 용액에 일 반식 $Ti(OR)_aX_{(4-a)}$ (여기에서, R은 탄소수 1~10의 알킬기이고, X는 할로겐 원소이며, a는 0~3의 정수이다)로 표시되는 티타늄 할라이드 화합물을 -10~30℃에서 1차로 투입 하고 승온 또는 숙성시킨 다음, 상기 티타늄 할라이드 화합물을 추가로 2차로 투입하 여 담체를 제조하는 단계, (3) 상기 담체를 티타늄 화합물 및 전자 공여체 화합물과 반응시켜 티타늄을 담지시키는 단계 및 (4) 상기 티타늄이 담지된 촉매를 40~200℃의 탄화수소 용매 하에서 세척하는 단계를 포함하여 이루어지는 올레핀 중합용 교체 티타늄 촉매의 제조방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, (1) 단계에서 상기 환상에테르는 테트라하이드로퓨란 또는 2- 메틸 테트라하이드로퓨란이고, (1) 단계에서 상기 1종 이상의 알코올은 1종 이상의 탄소수 2~12의 1가 또는 다가 알코올인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 교체 티타늄 촉매의 제조방법.

【청구항 3】

제 1항 또는 제 2항에 있어서, (1) 단계에서 상기 환상에테르와 상기 1종 이상의 알코올의 혼합비는 환상에테르:1종 이상의 알코올이 몰비로 1:0.1~1:10인 것을 특 징으로 하는 올레핀 중합용 교체 티타늄 촉매의 제조방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, (2) 단계에서 상기 환상에테르와 1종 이상의 알코올의 혼합 용매와 상기 1차로 투입되는 티타늄 할라이드 화합물의 몰비는, 티타늄 할라이드 화합물:혼합용매가 1:3.0~1:10인 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 고체 티타늄 촉매의 제조방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, (4) 단계에서 상기 티타늄이 담지된 촉매를 40~200℃의 탄화 수소 용매 하에서 2~10회 세척하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 고체 티타늄 촉매의 제조방법.